

レポート

第26回熱測定ワークショップ

「熱容量の解析におけるベースライン」に参加して

「熱容量の解析におけるベースライン」をテーマに第26回熱測定ワークショップが1998年3月6日午後到大阪大学待兼山会館で開催された。“ベースライン”という一見地味なテーマであるにもかかわらず、会場がほぼ満席となる42名(本学会員21名,協賛学協会員15名,学生6名)の参加者が集まった。参加者には非学会員の方も多数見られ、このテーマの重要性が窺われた。

会は世話人の一人である猿山靖夫氏(京都工繊大・繊維)の挨拶に始まり、続いて世話人の齋藤一弥氏(阪大・理)の「正常熱容量をどう考えるか」でベースラインに対する問題提起がなされた後、熱容量測定を研究手段として種々の対象を研究されている方々による次のような講演が続いた。「固相間相転移における異常熱容量の分離」(花屋 実氏,東工大・理),「液晶性化合物の熱容量の熱容量解析におけるベースライン」(朝比奈秀一氏,阪大・理),「結晶高分子の融解」(猿山氏),「高分子の場合」(十時 稔氏,東リサーチセンター),「有機伝導体DCNQI-Cu系の特異な金属-絶縁体転移と格子比熱」(西尾 豊氏,東邦大・理),「磁気相転移とショットキー型熱異常にたいするベースライン」(川路 均氏,東工大・応セラ研)。以上の講演後、自由討論が行われた。終了後、引き続き同会館にて懇親会が開かれ27名が出席した。

講演内容についてそれぞれ簡単にまとめると、最初の「正常熱容量をどう考えるか」では、齋藤氏自身のベースラインとのつきあいに始まり、一般に行われている C_p - C_v 補正の問題点、熱容量解析の目的に見合った正常熱容量の見積もり、変位型構造相転移における正常熱容量見積もりの難しさと、熱容量解析のこれからの課題について論じられた。とくに、熱容量解析において「何をもって正常熱容量とするのか」を検討することがいかに重要かを強調された。

花屋氏は、配向の秩序-無秩序化過程に基づく相転移を示すヨウ化ビリジニウム塩結晶を例に、過剰熱容量の裾が広くその領域が特定できない場合における正常熱容量の見積もりを紹介された。相転移による異常熱容量の高温側の裾が広がる最小領域と最大領域を仮定し、各々に対する正常熱容量を見積もり、予想される転移エントロピーの最小

値と最大値を見積もられていた。正確な見積もりができない場合でも上限と下限をおさえれば、転移エントロピーや相転移機構の詳細な議論が可能になることを示された。

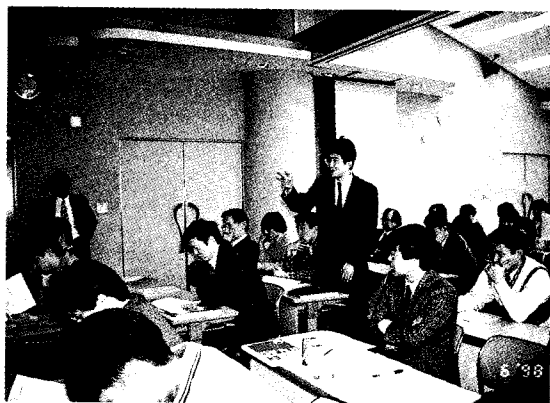
朝比奈氏からは、サーモトロピック液晶化合物の液晶-液晶間、液晶-等方性液体間相転移における正常熱容量の見積もり方が紹介された。液晶の相転移は、結晶相と等方性液体相の間の比較的狭い温度範囲内に逐次出現する場合が多く、さらに相転移ピーク前後には裾がしばしば現れ、正常熱容量の見積もりを困難にしている。具体例をもとに、ピークの接近や裾がある場合のベースラインの引き方が紹介された。

猿山氏はいかにベースラインを見積もるかだけでなく、いかにベースラインを測定するかについて話された。高分子結晶では融点が高い温度範囲に分布し、潜熱もその温度域に広く分布するという問題がある。この融解に伴われる潜熱を実験的に分離するために、温度変調DSCやACカロリメトリーを用いて潜熱の寄与を差し引いたベースラインを直接測定することを試みられている。さらに、光変調DSCを用いてpolyethylene結晶の融解を測定した例も取り上げられた。

十時氏は熱分析手法を用いた高分子の熱測定の場合におけるベースラインについての話題を提供された。ベースラインの解釈の仕方での転移などの誤認などが生じる危険性を具体例を挙げて紹介された。

非会員の西尾氏からは、熱測定学会ではあまりお目にかかれな有機伝導体の金属-絶縁体転移に関する話題が提供された。選択的に重水素置換を行った(DMe-DCNQI)₂Cuは、温度の低下に伴って金属から絶縁体へ転移し、さらに低温で再度金属になるリエントラント転移を示す。このリエントラント転移における熱容量のジャンプ量からエントロピーの定量的な議論ができるわけだが、西尾氏はその転移における熱容量の跳びをヒステリシスを利用してベースラインを引くことで見積もっておられた。

川路氏は磁気相転移とショットキー型熱異常にたいするベースラインについて、ランタノイド系化合物で特に有効なベースラインの見積もり方を述べられた。磁気相転移の



評価に必要な磁気熱容量の見積もりや酸化物超伝導体における超伝導転移の熱容量の跳びの解析のために、類似の構造を持ち、格子振動がほぼ同じと考えられ、かつ磁性を持たない化合物の熱容量を格子熱容量として用いる方法がこれまでよく使われている。この方法を適用した具体例とこの方法が抱える問題点（原子質量の違いで格子熱容量の差がショットキー型熱異常のように見える）について話された。

また最後の自由討論で、徂徠道夫氏（阪大・理）がベースライン見積もりの一手法として、「有効振動数分布法」について紹介された。この方法は、複雑な分子から成る結晶や構成分子自体が大きな液晶のように光学的手法による基準振動が帰属されておらず正常熱容量を見積もり難い場合に有効な方法である。

世話人の方からの、質問は講演中でもしていただきたいとの申し出もあり、会全体を通して自由な雰囲気や質疑応答・意見交換が行われた。解析上のテクニク的なこと

（例えば、熱容量をデバイ温度に換算して解析を行う）など、普段、学会等で聞き逃しがちな疑問や意見が多数出された。会の後引き続き行われた懇親会でも議論が続いていた。

熱容量を測定している者にとってベースラインは必要不可欠なものである。しかし、見積もる方法は測定対象に左右され確立された手法というものではなく、研究者によっても方法が異なっているのが現状である。しかも見積もり方のテクニク的な面は論文には現れてこない部分でもあり学ぼうにも学びにくい。にもかかわらず、ベースラインについての知識が少ないことは、熱容量測定を経験したことが無い者が熱容量に関する論文を読んでデータを吟味する上で非常にマイナスになると思われる。今回のワークショップは、ベースラインが抱える問題点から見積もり方のテクニク的なこと、多種多様な試料、物理現象に対しての具体例等が紹介され、ベースラインについての知識を充実させるにはとても良い機会であったと思う。かくいう筆者も熱容量測定をしているが、多種多様な実例を一堂に拝見することができて大変勉強になった。ただ残念なことに、今回のワークショップで提供された話題は主に室温以下の低温領域におけるものであり、対象となった温度領域に偏りがあったと感じられた。

現在、様々な物質・物理現象に対して熱容量測定が用いられているが、それらの研究者が一堂に会して意見を交換する機会はまれである。今回のワークショップは、ベースラインという熱容量測定に共通のテーマで多岐にわたる専門家が話し合う機会を設けた点でも十分意義深い。こういったことを踏まえ、今回は無かった格子欠陥などの影響が大きい高温領域の話題も含めて、ベースラインについてのワークショップが継続されることを期待したい。

（北陸先端科学技術大学院大学 山村泰久）

【国際会議のお知らせ】

CALCON '98 53rd Annual Calorimetry Conference

August 9 - 15, 1998
Ashman Court Hotel, Midland, Michigan
<http://www.voicenet.com/~berrygrp/calcon98.htm>

Contact: Dr. T. C. Hofelich
The Dow Chemical Company
1897 Bldg. -RC/TA/PP
Midland, MI 48667, U.S.A.
TEL. 517-631-9034
FAX. 517-638-6027
E-mail: tc_hofelich@dow.com